

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

УДК 681.7.069.223: 621.791.72: 903.32

ЛАЗЕРНАЯ ОЧИСТКА МЕДИ В ВОЗДУШНОЙ И АЗОТНОЙ СРЕДАХ

© 2017 г. И. А. Григорьева^{*}; В. А. Парфенов^{**},^{***}, канд. техн. наук;
Д. С. Прокуратов^{*}, аспирант; А. Л. Шахмин^{****}, канд. физ.-мат. наук

^{*}Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург

^{**}Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”

им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

^{***}Университет ИТМО, Санкт-Петербург

^{****}Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

E-mail: denis.prokuratov@gmail.com

Рассматриваются физико-химические процессы, происходящие при лазерной очистке поверхности предметов из меди и содержащих медь сплавов, для проведения которой были использованы импульсный YAG:Nd лазер *Smart Clean 2* (El.En., Италия) и серийно выпускаемый иттербиевый импульсный волоконный лазер МиниМаркер2 M20 оба с длиной волны излучения 1064 нм. Показано, что проблема изменения цвета медной поверхности может быть решена при проведении лазерной обработки в среде азота.

Ключевые слова: лазерная очистка, памятники истории и культуры, реставрация, рентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Коды OCIS: 350.3390

Поступила в редакцию 08.06.2016

Введение

Лазерная очистка как метод реставрации произведений искусства в течение трех последних десятилетий прошла успешную апробацию и получила широкое распространение при решении многих задач, имеющих важное практическое значение [1–8]. Наиболее существенные результаты были достигнуты при реставрации памятников из камня. В этой области была продемонстрирована высокая эффективность, экологичность и ряд других преимуществ лазерной очистки по сравнению с традиционными реставрационными методами.

Ситуация с очисткой памятников из металлов на сегодняшний день намного сложнее. Несмотря на многочисленные и весьма удачные примеры реставрации таких объектов, в некоторых случаях специалистами отмечался ряд нежелательных побочных эффектов. Основными проблемами, которые возникают при лазерной очистке металлов, являются локальное микроплавление и изменение цвета очищаемой поверхности.

Эти проблемы наиболее типичны для лазерной очистки медных памятников [8]. С учетом того, что декоративно-прикладные изделия из меди и ее сплавов широко представлены в коллекциях большинства музеев во всем мире (что связано с доступностью этих материалов в различные исторические эпохи), исследование причин изменения цвета поверхностей таких предметов имеет важное практическое значение. Изучению именно этой проблемы посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

Отработка технологии лазерной очистки проводилась на модельных образцах, не имеющих исторической и художественной ценности. В качестве образцов были взяты отечественные монеты современного обращения со следами коррозии на поверхности. Выбор монет в качестве объектов исследований был связан с тем, что химический состав их сплава хорошо известен и соответствует требованиям государственного

стандарта. Так, монеты номиналом 10 и 50 копеек изготавливаются из латуни марки ЛМЦ 58-2, а монеты достоинством 1 и 2 рубля – из сплава МН25.

Для проведения очистки использовался импульсный YAG:Nd лазер *Smart Clean 2* (El.En., Италия), имеющий следующие выходные характеристики: длина волны излучения – 1064 нм, длительность импульса 50–110 мкс, частота повторения импульсов – 1–50 Гц, энергия в импульсе от 0,1 до 2 Дж. Диаметр пучка рабочего излучения – от 2 до 6 мм; в экспериментах он составлял 2 мм.

При лазерном облучении монет номиналом 10 и 50 копеек, начиная с уровня плотности энергии в импульсе $9,5 \text{ Дж/см}^2$, происходило изменение цвета их поверхности – первоначально красно-коричневая, она приобретала серо-фиолетовый тон. Подобный эффект, происходящий при лазерной очистке исторических предметов из меди и медных сплавов, известен и описан в научной литературе (см., например [9–14]), однако до сих пор у специалистов нет единого мнения о причинах его возникновения. Наиболее вероятным объяснением этого эффекта представляется гипотеза, высказанная в работах [9, 11–14], согласно которой изменение цвета происходит в результате термического окисления оксида меди (I) – Cu_2O (минерал куприт) до оксида меди (II). Образование оксида Cu_2O происходит в естественных условиях, он, как правило, является основным компонентом в составе атмосферной патины. Нагрев до температуры 500°C [15] приводит к частичному окислению Cu_2O до оксида меди (II) – CuO (минерал тенорит), который имеет серо-фиолетовый цвет.

В работе [9] высказывается и предположение о том, что CuO образуется из частиц чистой меди, которые в результате лазерной абляции отрываются от поверхности, окисляются, а затем оседают обратно. Возможно также, что CuO , наряду с SO_3 и H_2O , образуется в результате термического распада брошантита ($\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6$) [10].

Помимо перечисленных выше возможны и другие термохимические реакции, результатом протекания которых является образование CuO . В лабораторных условиях этот оксид можно получить из меди в результате ее прокаливания на воздухе при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$ и на воздухе, но без нагревания из сульфида меди (II), CuS . Сульфид меди (I), Cu_2S , при нагревании на воздухе окисляется, образуя CuSO_4 , CuO и SO_2 [16].

CuSO_4 при нагревании выше 650°C диссоциирует с образованием CuO , SO_2 и O_2 [17]. Нитрат меди, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, при температуре выше 170°C разлагается с образованием CuO . Гидроксид меди (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при нагревании выше $70\text{--}90^\circ\text{C}$ разлагается на CuO и H_2O . Дигидроксикарбонат меди (II), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, при нагревании до 200°C разлагается на CuO , H_2O , CO_2 [18].

С учетом разнообразия возможных продуктов химических реакций для анализа их состава на обработанной лазером поверхности авторы настоящей работы остановились на методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данный метод позволяет анализировать исключительно поверхностные слои (глубина анализа составляет около 10 нм), имеет высокую чувствительность и дает возможность определять качественный и количественный состав. Кроме того, в настоящее время методики исследования медных соединений этим методом хорошо отработаны и доступны каталоги (базы данных) спектров стандартных веществ [19].

Метод РФЭС основан на явлении внешнего фотоэффекта. Образец облучается рентгеновским излучением, в нашем случае это линия K_α магния с энергией кванта 1283,6 эВ. Рентгеновский квант ионизирует внутренний энергетический уровень атома исследуемого вещества, что приводит к эмиссии фотоэлектронов. Анализ энергии фотоэлектронов позволяет получить информацию об элементном составе веществ на поверхностном нанометровом слое и характере химических связей его атомов [20]. Энергии связи электронов на внутренних оболочках атомов зависят от типа химической связи (химические сдвиги), поэтому метод РФЭС успешно применяется в аналитической химии для определения состава вещества и в физической химии для исследования химических связей. Данный метод также известен как электронная спектроскопия для химического анализа.

В описываемых экспериментах для проведения анализа обработанных лазерным излучением монет использовалась система, спектроскопическая часть которой собрана компанией SPECS (Германия) на основе полусферического энергоанализатора POIBOS 150 и рентгеновского источника с Al/Mg (алюмо-магниевыми) катодами, создающего рентгеновское излучение с энергиями 1486,6 и 1253,6 эВ соответственно. Погрешность определения положения линии спектра не более 0,1 эВ. Спектрометр откалиброван по линии золота $\text{Au}4f_{7/2}$ с энергией связи 84,00 эВ.

Калибровка зарядки поверхности образцов проводилась по линии углерода C_{1s} в адсорбированных из атмосферы углеводородах (связи С-Н) с энергией 285,0 эВ. Спектры регистрировались с использованием излучения $MgK_{\alpha 1,2}$ с энергией 1253,6 эВ. Площадь зоны анализа составляла порядка 1 мм².

Спектры линий меди, представленные в виде типичных для РФЭС зависимостей энергии связи электрона в атоме от количества импульсов, регистрируемых прибором в секунду, приведены на рис. 1.

До облучения в спектре присутствуют линии меди и оксида меди (I) в соотношении 1:10. После облучения доля меди увеличивается до 46%, доля Cu_2O , наоборот, уменьшается до 40% и появляется CuO в количестве 13%. Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные подтверждают предположение об образовании оксида меди (II) из оксида меди (I) на поверхности образца в результате нагрева, сопутствующего процедуре лазерной очистки. Этот процесс и приводит к изменению цвета поверхности монеты в результате образования пленки CuO .

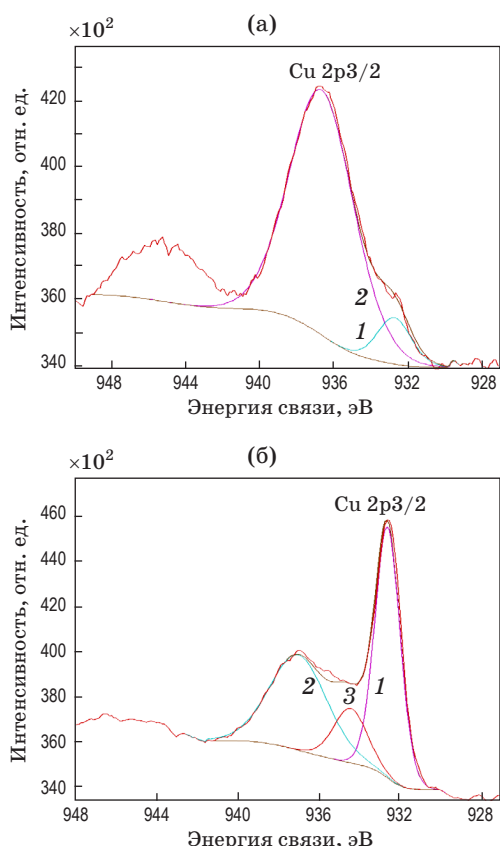


Рис. 1. Состояние поверхности 10-ти копеечной монеты до (а) и после (б) проведения лазерной очистки. 1 – линия меди, 2 – линия Cu_2O , 3 – линия CuO .

Поскольку при реставрации памятников изменение цвета недопустимо, применение лазерной очистки требует разработки такой методики, которая исключала бы это явление. Для решения этой проблемы было предложено провести обработку медных поверхностей в среде инертного газа, что могло бы предотвратить окисление куприта до тенорита.

Для проведения такого эксперимента в качестве рабочего газа был выбран азот и подготовлена группа опытных образцов, которые представляли собой фрагменты подлинного исторического памятника XIX века – медной выколотной скульптуры с крыши здания Главного Адмиралтейства Санкт-Петербурга. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа основным компонентом состава экспериментальных образцов является медь, в качестве примесей присутствуют мышьяк, свинец и железо (порядка 0,1%). Образцы были разделены на небольшие (размером 2×2 см) пластинки прямоугольной формы, часть которых была отполирована до чистого металла (образцы № 1 и 2), а часть (образцы № 3 и 4) сохраняла исходное состояние поверхности с естественной рыхлой патиной, включающей брошантит, что подтверждается исследованием состава патины методом инфракрасной (ИК) спектроскопии (спектры не приведены).

В эксперименте использовался серийно выпускаемый иттербиевый импульсный волоконный лазер МиниМаркер2 М20 с длиной волны излучения 1064 нм, максимальной выходной мощностью 20 Вт, длительностью импульса 110 нс и частотой следования импульсов, регулируемой в пределах от 20 до 100 кГц. Для обработки всех образцов использовался следующий режим: мощность излучения – 4 Вт, частота следования импульсов – 20 кГц, скорость сканирования – 600 мм/с. Диаметр пятна рабочего излучения составлял 50 мкм, плотность энергии в импульсе – 10,1 Дж/см².

Эксперимент проводился в различных условиях. В первом случае облучение образца осуществлялось в камере из оргстекла, в качестве входного окна которой использовалось оптическое стекло К8. Напуск газа длился 30 с, после чего проводилась лазерная обработка. Во втором случае азот подавался непосредственно в зону обработки с помощью гибкой трубки из поливинилхлорида. И, наконец, в третьем случае облучение образцов проводилось на воздухе.

В ходе экспериментов было отмечено, что в случае подачи газа с помощью трубки, часть

образца, располагающаяся ближе к месту поддува азота, визуально оставалась более блестящей, нежели удаленная часть. Следовательно, температура нагрева меди при лазерной обработке была достаточной для ее окисления, однако, наличие более насыщенной азотом атмосферы предотвращало этот процесс. Поверхность полированного образца, облученного в камере, заполненной азотом, после проведения обработки визуально не изменилась, а поверхность образца, облученного на воздухе, потемнела.

Результаты лазерной обработки контролировались методами оптической микроскопии (микроскоп *Leica M60*, Германия), ИК и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Использовался Рамановский конфокальный микроскоп *Senterra (Bruker, Германия)* с двумя возбуждающими эмиссиями лазерами (785 и 532 нм). Спектральный диапазон – 45–1520 см^{-1} , разрешение – 4 см^{-1} , количество сканов – 128, пространственное разрешение – порядка 1 мкм. Мощность излучения лазера (785 нм) составляла 1 мВт, лазера (532 нм) – варьировалась в пределах от 0,2 до 2 мВт. Инфракрасные спектры регистрировались с помощью спектрометра *Tensor 37* с ИК микроскопом *Hyperion 1000* при следующих параметрах: спектральный диапазон 4000–600 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1} , количество сканов – 64, пространственное разрешение порядка 20 мкм.

Анализ полученных данных

Спектры КР минерала куприта и веществ, находящихся на поверхности полированных экспериментальных образцов, очищенных в условиях поддува газа в рабочую среду и на воздухе, приведены на рис. 2.

В спектрах, зарегистрированных до лазерной обработки (кривые 2, 4) в области 50–220 см^{-1} присутствуют линии, отнесенные к деформационным колебаниям О-Сu-О [21–24]. Исходя из общего вида спектров, местоположения и интенсивности линий, в том числе в области 218 см^{-1} , можно говорить о присутствии на поверхности образцов куприта (Cu_2O), который образовался в результате естественных процессов окисления меди на воздухе. Некоторые различия в положениях максимумов экспериментально полученных спектров (2, 4) и спектра минерала могут объясняться формированием под воздействием лазерного излучения содержащих медь кислородных комплексов с иной

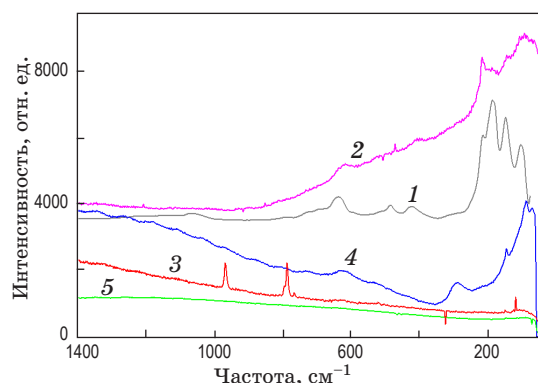


Рис. 2. Спектры КР куприта (1) и полированных образцов (2 – образец № 1 до обработки, 3 – образец № 1 после обработки с поддувом азота, 4 – образец № 2 до обработки, 5 – образец № 2 после обработки на воздухе).

кристаллической решеткой, нежели у природного минерала куприта [25].

В спектрах поверхностных веществ этих же образцов, зарегистрированных после проведения процедуры очистки, линии в этом диапазоне отсутствуют, что свидетельствует об эффективности удаления куприта в указанных условиях. Однако как в спектрах КР, так и в ИК спектрах образцов присутствуют линии сульфатов, наиболее интенсивная из которых – 974 см^{-1} , отнесена в литературе к валентным симметричным колебаниям SO_4 [21–24]. По мнению авторов настоящей статьи это свидетельствует об активизации процессов образования естественной патины (брошантита) в результате воздействия лазера.

Для образцов, обработанных в различных условиях, характерна и различная степень патинирования поверхности. Спустя два года после проведения эксперимента поверхность образца, обработанного в камере с азотом, практически не изменилась. Поверхность образца, обработанного при поддуве азота, покрылась тонким слоем темной патины. Причем область, располагавшаяся ближе к месту подачи газа, потемнела меньше, чем удаленная. И, наконец, поверхность образца, обработанного на воздухе, претерпела наибольшие изменения. Из этого можно сделать вывод, что предпочтительным методом очистки является обработка поверхности в камере с атмосферой инертного газа. Кроме того, после лазерной обработки поверхность рекомендуется пассивировать, например, с помощью микровосков, традиционно используемых в реставрации [26].

Спектры КР поверхностного нанослоя образцов, покрытых естественной патиной, до и после

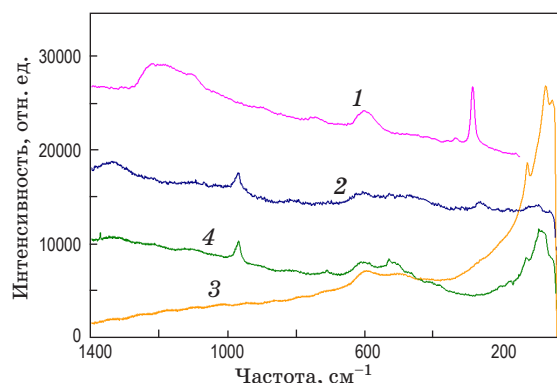


Рис. 3. Спектры КР тенорита (1) и образцов, покрытых естественной патиной (2 – образец № 4 до обработки, 3 – образец № 4 после обработки в камере с азотом, 4 – образец № 3 после обработки на воздухе).

обработки, а также спектр тенорита представлены на рис. 3.

При сравнении спектров веществ с поверхности образцов до и после обработки (кривые 2–4) можно заметить, что интенсивность линий в диапазоне от 600 до 50 см^{-1} возрастает после лазерного воздействия. В данной области находятся линии, соответствующие валентным колебаниям связей Cu-O и деформационным колебаниям O-Cu-O (последние более интенсивны). Соответственно, оксидов на образцах с естественной патиной, облученных и на воздухе, и в атмосфере азота, становится больше. Как и в случае с полированными образцами, на поверхности присутствует брошантит, следовательно, патинированная поверхность, также как и полированная, нуждается в пассивации. По прошествии двух лет обработанные лазером участки покрылись новыми продуктами коррозии, причем поверхность образца, обработанного на воздухе, деградировала в большей степени, чем образца, обработанного в камере с азотом.

* * * * *

Выводы

Результаты измерений, проведенных методом РФЭС, показывают, что причиной изменения цвета патинированной содержащей медь поверхности в процессе лазерной очистки на воздухе является частичное окисление оксида меди (I) до оксида меди (II) вследствие нагрева.

Поскольку изменение цвета является крайне нежелательным при реставрации предметов культурно-исторического наследия, в работе была предложена методика, позволяющая снизить степень окисления меди поверхностного слоя. Лазерная обработка в атмосфере инертного газа (азота) как в замкнутом объеме, заполненном газом, так и при подаче газа непосредственно в рабочую зону, позволяет ингибировать реакцию окисления оксида меди (I) до оксида меди (II). Второй подход более интересен с практической точки зрения, поскольку он дает возможность проведения реставрационных работ по лазерной очистке крупногабаритных объектов, которые сложно, а иногда и просто невозможно поместить в закрытую газовую камеру.

Воздействие лазерного излучения приводит к активации поверхности, в результате чего возрастает скорость образования новых продуктов коррозии. Данный аспект нужно иметь в виду и своевременно пассивировать поверхность после проведения обработки.

В заключение авторы выражают благодарность М.Д. Геращенко за помощь в проведении экспериментов, В.И. Кобяковой за постановку задачи исследований, а также А.С. Сайко, А.И. Косолапову и С.В. Хаврину – за обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Georgiou S., Fotakis C., Anglos D., Zafiropoulos V., Williston T.V. Lasers in the preservation of Cultural Heritage: Principles and applications. Vermont (U.S.A.): Inst. of Physics Pub. Inc., 2007. P. 1–19.
2. Calcagno G., Pummer E., Koller M. St. Stephen's Church in Vienna: Criteria for Nd:YAG laser cleaning on an architectural scale // J. Cultural Heritage. 2000. V. 1. Supplement 1. P. 111–117.
3. Weeks C. The Portail de la Mère Dieu of Amiens Cathedral: Its polychromy and conservation // Studies in Conservation. 1998. V. 43. P. 101–108.
4. Pini Ri, Siano S., Salimbeni R., Piazza V., Giamello M., Sabatini G., Bevilacqua F. Application of a new laser cleaning procedure to the mausoleum of Theodoric // J. Cultural Heritage. 2000. V. 1. P. 93–97.
5. Bromblet P., Labouré M., Oriol G. Diversity of the cleaning procedures including laser for the restoration of carved portals in France over the last 10 years // J. Cultural Heritage. 2003. V. 4. P. 17–26.

6. Siano S., Casciani A., Giusti A., Matteini M., Pini R., Porcinai S., Salimbeni R. The Santi Quattro Coronati by Nanni di Banco: Cleaning of the gilded decorations // *J. Cultural Heritage*. 2003. V. 4. Supplement 1. P. 123–128.
7. Siano S., Salimbeni R. The Gate of the Paradise: Physical optimization of the laser cleaning approach // *Studies in Conservation*. 2001. V. 46. P. 269–281.
8. Siano S., Grazzi F., Парфенов В.А. Лазерная очистка позолоченных бронзовых поверхностей // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 7. С. 18–29.
9. Korenberg C. and Baldwin A. Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an Nd:YAG laser // *Laser Chemistry*. V. 2006. Article ID 75831. 7 pages. doi:10.1155/2006/75831
10. Cottam C.A., Emmony D.C., Cottam C.A. TEA-CO₂ laser surface processing of corroded metals // *Corrosion Science*. 1999. V. 41. № 8. P. 1529–1538.
11. Froidevaux M., Platt P., Cooper M., Watkins K. Laser interactions with copper, copper alloys and their corrosion products used in outdoor sculpture in the United Kingdom // *Lasers in the Conservation of Artworks: Proc. Internat. Conf. "Lacona VII"*. Madrid, Spain. 2007. P. 277–284.
12. Korenberg C., Baldwin A.M., Pouli P. Investigating the laser cleaning of archaeological copper alloys using different laser systems // *Lasers in the Conservation of Artworks: Proc. Internat. Conf. "Lacona VII"*. Madrid, Spain. 2007. P. 285–290.
13. Kearns A., Fischer C., Watkins K.G., Glasmacher M., Kheyrandish H., Brown A., Steen W.M., Beahan P. Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm // *Appl. Surface Sci.* 1998. V. 127–129. P. 773–780.
14. Kearns A., Fischer C., Watkins K.G., Glasmacher M., Steen W.M., Kheyrandish H., Brown A. Removal of copper oxide from copper surfaces using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm // *Proc. SPIE*. 1997. V. 3097. P. 358–368.
15. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2007. С. 149.
16. Один И.Н. Меди сульфиды / *Химическая энциклопедия*. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 5.
17. Ванюков А.В. Меди сульфат / *Краткая химическая энциклопедия*. М.: Советская Энциклопедия, 1964. Т. 3. С. 74.
18. Чукуров П.М. Меди карбонаты / *Химическая энциклопедия*. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 2. С. 669.
19. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [Электронный ресурс] <http://srdata.nist.gov/xps/>
20. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 18–20.
21. Bouchard M. and Smith D.C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass // *Spectrochimica Acta Part A*. 2003. V. 59. № 10. P. 2247–2266.
22. Martens W., Frost R.L., Klopogge J.T., Williams P.A. Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates: Implications for copper corrosion and 'bronze disease' // *J. Raman spectroscopy*. 2003. V. 34. № 2. P. 145–151.
23. Gilbert B., Denoel S., Weber G., and Allart D. Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy // *The Analyst*. 2003. V. 128. № 10. P. 1213–1217.
24. Hayez V. Use of micro-Raman spectroscopy for the study of the atmospheric corrosion of copper alloys of cultural heritage // *PhD Thesis*. Brussel, 2006. P. 102–116.
25. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals [Электронный ресурс]. <http://rruff.info>
26. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Л.: Химия, 1990. С. 153–154.